

Schutz von metallischen Oberflächen gegen thermisch beeinflusste Faltenbildung
(Rumpling)

Die Erfindung betrifft ein metallisches Bauteil mit einem keramischen Überzug und ein Verfahren zur Herstellung dieses Überzugs sowie die Verwendung dieses Überzugs zum Schutz von metallischen Oberflächen gegen thermisch beeinflusste Faltenbildung (Rumpling).

Metalloberflächen, die hohen thermischen und mechanischen Wechsellasten ausgesetzt sind, können eine Faltenbildung (Rumpling) der Oberfläche zeigen. Das wird beispielsweise an den Oberflächen von Gasturbinenschaufeln, die mit einer metallischen Oxidationsschutzschicht versehen sind, beobachtet. Die Faltenbildung ist eine Aufrauung der Oberfläche und kann zu einer Verminderung der Effektivität und der Lebensdauer der Komponente führen. Speziell im Fall der metallischen Oxidationsschutzschicht auf Gasturbinenschaufeln hat die Aufrauung folgende negative Auswirkungen:

- der aerodynamische Wirkungsgrad wird vermindert,
- von den Rauigkeitstälern gehen Risse aus, die in das Schaufelmaterial weiterlaufen und zum Versagen führen können,
- durch die Aufrauung wird die Oberfläche der Schutzschicht vergrößert, wodurch die Oxidation des Schutzschichtmaterials beschleunigt und die Schutzfunktion frühzeitig erschöpft wird.

BEST AVAILABLE COPY

- 2 -

Wesentliche Ursache für die Aufrauung von metallischen Oberflächen unter Betriebsbedingungen sind mechanische Instabilitäten der oberflächennahen Bereiche durch Druckspannungen parallel zur Oberfläche. Die Oberfläche wird bei Überschreiten der Fließspannung plastisch verformt, wobei sich diese plastischen Verformungen bei zyklischer Beanspruchung akkumulieren. Hohe Druckspannungen in oberflächennahen Bereichen werden z.B. durch Temperaturunterschiede zwischen Außen- und Innenwand innengekühlter Komponenten erzeugt.

Bisher wurde versucht, bei metallischen Schutzschichten für Gasturbinenschaufeln durch Modifikationen der chemischen Zusammensetzung eine Verminderung bzw. zeitliche Verzögerung des Rumpfung zu erreichen. Die chemische Zusammensetzung der metallischen Oxidationsschutzschicht wird dahingehend verändert, dass bei hohen Temperaturen eine hohe Kriechbeständigkeit erreicht wird und auf der anderen Seite bei niedrigen Temperaturen eine hinreichende Duktilität erhalten bleibt, um die Rissentstehung ausgehend von der Schutzschichtoberfläche zu begrenzen. Patente: [US-Patent 5,958,204; Creech, et al., 28th September 1999, Enhancement of coating uniformity by alumina doping], [US-Patent 6,153,313; Rigney, et al., 28th November 2000, Nickel aluminide coating and coating systems formed therewith], [US-Patent 5,277,936; Olson et al., 11th January 1994, Oxide containing MCrAlY-type overlay coatings].

Ferner ist es bekannt, metallische Werkstücke mit dicken keramischen Schichten zum Zweck der Wärmedämmung in thermisch sehr hoch belasteten Teilen von Triebwerken, Motoren und Gasturbinen zur Stromerzeugung zu versehen. Die Wärmedämmschichten auf Turbinenschaufeln von Triebwerken haben üblicherweise eine Dicke von mindestens 100 µm bis 200 µm. Bei anderen Anwendungsgebieten ist die Dicke noch größer. Sie kann bis zu mehreren Millimetern betragen. Als Nebeneffekt verhindern dicke keramische Wärmedämmschichten die thermisch beeinflusste Faltenbildung. Es gibt Fälle, in denen sich die Aufbringung von Wärmedämmschichten auf metallischen Oberflächen verbietet, beispielsweise

- 3 -

se weil sie die Wärmeabfuhr von den Oberflächen behindern oder durch zusätzliche Masse und/oder geometrische Veränderungen die Bauteilfunktion beeinträchtigen.

DE 40 28 173 A1 beschreibt ein Schichtensystem zur thermischen Isolierung aus Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid mit einer Schichtdicke von etwa 25,4 bis etwa 508 μm .

EP 1 111 085 A1 beschreibt ein Schichtensystem zur thermischen Isolierung mit einer Gesamtschichtdicke von 0,05 bis 5000 μm , wobei mindestens eine der Schichten auch aus stabilisiertem Zirkoniumoxid bestehen kann.

WO 01/23642 A2 beschreibt ein Schichtensystem zur thermischen Isolierung aus verschiedenen Oxiden hauptsächlich von Seltenerden mit einer Schichtdicke von 50 bis 500 μm .

US 4,405,660 beschreibt in Beispiel 1 ein Schichtensystem zur thermischen Isolierung aus Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid mit einer Schichtdicke von etwa 127 μm .

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Gegenstand mit einem keramischen Überzug, ein Verfahren sowie die Verwendung des Überzuges zum Schutz von hoch beanspruchten metallischen Oberflächen gegen thermisch beeinflusste Faltenbildung (Rümping) bereitzustellen.

Das erfindungsgemäße metallische Bauteil wird durch den Patentanspruch 1 bezeichnet. Hiernach wird die Oberfläche mit einem dünnen keramischen Überzug in einer Dicke von weniger als 50 μm versehen.

- 4 -

Die Erfindung betrifft also ein metallisches Bauteil zur Verwendung unter thermischen und mechanischen Belastungen, die zur Gefahr einer thermisch beeinflussten Faltenbildung (Rumpling) führen, mit einem die Oberfläche mindestens teilweise bedeckenden Überzug aus keramischem Material. Erfindungsgemäß ist dieses Bauteil dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke des Überzugs kleiner als 50 μm ist, insbesondere kleiner als 30 μm besonders bevorzugt kleiner als 20 μm ist.

Überraschend wurde gefunden, dass in dem ausgewählten Schichtdickenbereich von bis zu 50 μm zwar aufgrund der geringen Schichtdicke keine nennenswerte Wärmedämmwirkung aber dafür unerwartet eine Wirkung gegen thermisch beeinflusste Faltenbildung (Rumpling) beobachtet wurde.

Überraschenderweise hat sich erwiesen, dass bereits dünne keramische Schichten oder weniger Aufrauungen der Oberfläche wirksam und dauerhaft verhindern.

Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, die Aufrauung der Oberflächen durch Aufbringen einer dünnen keramischen Schicht zu verhindern. Keramiken haben bei hohen Temperaturen vielfach eine höhere Steifigkeit und eine deutlich höhere Fließ- bzw. Kriechspannung als Metalle, so dass sie die Aufrauung, d.h. die inelastische Verformung der Metalloberfläche, verhindern können. Die Aufrauung kann bereits durch sehr dünne Schichten von ca. 20 μm Dicke wirksam unterdrückt werden. Selbst unter extremen Bedingungen, wie hohen Druckspannungen im Bereich der Oberfläche, wird mit dünnen Schichten von ca. 20 μm die Aufrauung der Oberfläche verhindert. Die Wirksamkeit der dünnen keramischen Schicht bleibt für die gesamte Lebensdauer der Schicht erhalten.

- 5 -

Vorteilhafterweise weist die zu beschichtende metallische Oberfläche bereits eine oxidische Beschichtung auf. Dadurch kann die Haftung zum metallischen Substrat weiter verbessert werden.

Vorzugsweise beträgt die Dicke des keramischen Überzuges weniger als 30 µm, insbesondere weniger als 25 µm und höchst vorzugsweise weniger als 20 µm. Die geringe Schichtdicke hat den Vorteil, dass die Aufbringung schneller und kostengünstiger erfolgen kann. Ferner können Beschichtungsverfahren eingesetzt werden, die für die Erzeugung dicker Schichten ungeeignet sind. Zudem werden Struktur und Funktion des Bauteils nur in geringem Maße verändert.

Vorzugsweise besteht die zu beschichtende Oberfläche aus einer aluminiumhaltigen metallischen Oxidationsschutzschicht. Die Oxidationsschutzschicht bewirkt das Aufwachsen einer schützenden Aluminiumoxidschicht. Diese verbessert die Haftung des keramischen Überzuges. Ihre Dicke beträgt üblicherweise 0,5 µm und wächst im Betrieb.

Der keramische Überzug besteht vorzugsweise aus einer oxidischen Keramik, beispielsweise auf der Basis von ZrO_2 .

Vorzugsweise beträgt die Dicke des keramischen Überzuges mindestens 5 µm, insbesondere mindestens 10 µm. Dadurch kann eine hohe Konformität und Kontinuität der Schicht gewährleistet werden, bei der der gewünschte Effekt gegen thermisch beeinflussten Faltenbildung (Rumpling) noch beobachtet werden kann.

Die Erfindung betrifft ferner die Herstellung des dünnen keramischen Überzuges. Diese kann mit Verfahren wie EB-PVD oder APS erfolgen. Auch andere Beschichtungsverfahren, wie CVD, Elektrophorese mit anschließendem Mikrowellensintern oder auch Tauchbeschichten mit keramischen Precursoren, können wegen der geringen Schichtdicke eingesetzt werden.

- 6 -

In einer weiteren Ausführungsform wird die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe gelöst durch die Verwendung des Überzuges des erfindungsgemäßen metallischen Bauteils als Schicht gegen thermisch beeinflusste Faltenbildung (Rumpling).

Die Erfindung eignet sich für metallische Bauteile, die hohen mechanischen Belastungen bzw. Strömungsbelastungen und hohen thermischen Belastungen ausgesetzt sind, insbesondere bei zyklisch auftretenden thermischen Belastungen.

Die Erfindung eignet sich für Rotoren und Statoren von Strömungsmaschinen, insbesondere für Gasturbinenschaufeln von Triebwerken oder von stationären Gasturbinen zur Stromerzeugung.

Im Folgenden wird ein spezielles Ausführungsbeispiel der Erfindung näher erläutert.

Auf eine Probe aus Nickelbasissuperlegierung mit einer Oxidationsschutzschicht aus NiCoCrAlY wurde in Teilbereichen der Oberfläche eine keramische ZrO_2 Schicht mittels EB-PVD aufgebracht. Diese keramische Schicht hatte eine Dicke von ca. 25 μm . Bei einer zyklischen Belastung zwischen 20° und 1.080°C waren an den unbeschichteten Stellen der NiCoCrAlY Schicht nach 10 Zyklen deutliche Aufrauungen festzustellen. Dagegen blieben die Bereiche, die mit einer dünnen ZrO_2 Schicht bedeckt waren, glatt.

Bei der Probe handelte es sich um eine zylindrische Hohlprobe. Während des thermomechanischen Versuchs wurden simultan Temperatur- und mechanische Lastzyklen aufgebracht. Durch Luftkühlung der Probeninnenwand und Aufheizung der Probenaußenwand mit einem Strahlungssofen wurde zusätzlich über der Pro-

- 7 -

benwand ein Temperaturgradient erzeugt, der ähnlich wie in Gasturbinenschaufeln, in der Außenwand Druckspannungen parallel zur Oberfläche erzeugt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Metallisches Bauteil zur Verwendung unter thermischen und mechanischen Belastungen, die zur Gefahr einer thermisch beeinflussten Faltenbildung (Rumpling) führen, mit einem die Oberfläche mindestens teilweise bedeckenden Überzug aus keramischem Material, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke des Überzugs kleiner als 50 μm ist.
2. Metallisches Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die beschichtete metallische Oberfläche bereits eine oxidische Beschichtung aufweist.
3. Metallisches Bauteil nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die beschichtete Oberfläche aus einer aluminiumhaltigen metallischen Oxidationsschutzschicht besteht.
4. Metallisches Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke des keramischen Überzuges weniger als 30 μm , insbesondere weniger als 20 μm , beträgt.
5. Metallisches Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der keramische Überzug aus einer oxidischen Keramik besteht.
6. Metallisches Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke des keramischen Überzuges mindestens 5 μm , insbesondere mindestens 10 μm , beträgt.

- 9 -

7. Verfahren zur Herstellung eines metallischen Bauteils gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberfläche mit einem dünnen keramischen Überzug einer Dichte von weniger als 50 μm versieht.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man den Überzug durch physikalische Elektronenstrahlaufdampfen (EB-PVD) oder Plasmaspritzen (APS) erzeugt.
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man den Überzug durch chemisches Aufdampfen (CVD), Elektrophorese und anschließendes Mikrowellensintern oder durch Tauchbeschichten mit keramischen Precursoren und anschließendem Sintern erzeugt.
10. Verwendung eines keramischen Überzugs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Verhinderung der thermisch beeinflussten Faltenbildung (Rumpling) bei metallischen Bauteilen.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C23C14/08 C23C16/40 C23C4/10 C25D13/02 C23C18/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C23C C25D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/180571 A1 (SINGH JOGENDER) 25 September 2003 (2003-09-25) paragraphs '0032! - '0046! paragraph '0072!	1-8, 10
X	US 6 312 832 B1 (ALPERINE SERGE ALEXANDRE ET AL) 6 November 2001 (2001-11-06) column 1, line 13 - line 40 column 4, line 24 - column 5, line 22	1-8, 10
X	DE 198 58 701 A1 (MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION MUENCHEN GMBH; MTU AERO ENGINES GMBH) 29 June 2000 (2000-06-29) column 2, line 49 - column 3, line 67	1-7, 9, 10
A	US 2002/132051 A1 (CHOY KWANG-LEONG ET AL) 19 September 2002 (2002-09-19) paragraph '0068!	9
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*G* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">17 March 2005</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">30/03/2005</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Hintermaier, F</div>

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 405 660 A (ULION ET AL) 20 September 1983 (1983-09-20) cited in the application example 1 -----	8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/010887

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003180571	A1	25-09-2003	US 2002110698 A1 AU 1959501 A WO 0143965 A1	15-08-2002 25-06-2001 21-06-2001
US 6312832	B1	06-11-2001	FR 2784120 A1 AT 214744 T CA 2284384 A1 DE 69901050 D1 DE 69901050 T2 EP 0990716 A1 JP 2000109970 A NO 994809 A	07-04-2000 15-04-2002 02-04-2000 25-04-2002 21-11-2002 05-04-2000 18-04-2000 03-04-2000
DE 19858701	A1	29-06-2000	WO 0037711 A1 DE 59907321 D1 EP 1144720 A1 ES 2209552 T3 US 6737110 B1	29-06-2000 13-11-2003 17-10-2001 16-06-2004 18-05-2004
US 2002132051	A1	19-09-2002	GB 2308132 A AT 219165 T AU 1182997 A CA 2240625 A1 DE 69621826 D1 DE 69621826 T2 EP 0870075 A1 WO 9721848 A1 US 6331330 B1	18-06-1997 15-06-2002 03-07-1997 19-06-1997 18-07-2002 23-01-2003 14-10-1998 19-06-1997 18-12-2001
US 4405660	A	20-09-1983	US 4321310 A AU 543682 B2 AU 6773281 A BE 886974 A1 BR 8105749 A CA 1167328 A1 DE 3162618 D1 EP 0044329 A1 IL 61877 A IT 1134958 B JP 1018994 B JP 57500292 T KR 8401682 B1 NO 812999 A ,B, WO 8101983 A1 US 4414249 A	23-03-1982 26-04-1985 07-08-1981 04-05-1981 24-11-1981 15-05-1984 12-07-1984 27-01-1982 30-09-1984 20-08-1986 10-04-1989 18-02-1982 15-10-1984 04-09-1981 23-07-1981 08-11-1983

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	C23C14/08	C23C16/40 C23C4/10 C25D13/02 C23C18/12
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 C23C C25D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2003/180571 A1 (SINGH JOGENDER) 25. September 2003 (2003-09-25) Absätze '0032! - '0046! Absatz '0072!	1-8,10
X	US 6 312 832 B1 (ALPERINE SERGE ALEXANDRE ET AL) 6. November 2001 (2001-11-06) Spalte 1, Zeile 13 - Zeile 40 Spalte 4, Zeile 24 - Spalte 5, Zeile 22	1-8,10
X	DE 198 58 701 A1 (MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION MUENCHEN GMBH; MTU AERO ENGINES GMBH) 29. Juni 2000 (2000-06-29) Spalte 2, Zeile 49 - Spalte 3, Zeile 67	1-7,9,10
A	US 2002/132051 A1 (CHOY KWANG-LEONG ET AL) 19. September 2002 (2002-09-19) Absatz '0068!	9
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17. März 2005		30/03/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Hintermaier, F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 405 660 A (ULION ET AL) 20. September 1983 (1983-09-20) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 -----	8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010887

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US 2003180571	A1	25-09-2003	US	2002110698	A1		15-08-2002	
			AU	1959501	A		25-06-2001	
			WO	0143965	A1		21-06-2001	
US 6312832	B1	06-11-2001	FR	2784120	A1		07-04-2000	
			AT	214744	T		15-04-2002	
			CA	2284384	A1		02-04-2000	
			DE	69901050	D1		25-04-2002	
			DE	69901050	T2		21-11-2002	
			EP	0990716	A1		05-04-2000	
			JP	2000109970	A		18-04-2000	
			NO	994809	A		03-04-2000	
DE 19858701	A1	29-06-2000	WO	0037711	A1		29-06-2000	
			DE	59907321	D1		13-11-2003	
			EP	1144720	A1		17-10-2001	
			ES	2209552	T3		16-06-2004	
			US	6737110	B1		18-05-2004	
US 2002132051	A1	19-09-2002	GB	2308132	A		18-06-1997	
			AT	219165	T		15-06-2002	
			AU	1182997	A		03-07-1997	
			CA	2240625	A1		19-06-1997	
			DE	69621826	D1		18-07-2002	
			DE	69621826	T2		23-01-2003	
			EP	0870075	A1		14-10-1998	
			WO	9721848	A1		19-06-1997	
			US	6331330	B1		18-12-2001	
US 4405660	A	20-09-1983	US	4321310	A		23-03-1982	
			AU	543682	B2		26-04-1985	
			AU	6773281	A		07-08-1981	
			BE	886974	A1		04-05-1981	
			BR	8105749	A		24-11-1981	
			CA	1167328	A1		15-05-1984	
			DE	3162618	D1		12-07-1984	
			EP	0044329	A1		27-01-1982	
			IL	61877	A		30-09-1984	
			IT	1134958	B		20-08-1986	
			JP	1018994	B		10-04-1989	
			JP	57500292	T		18-02-1982	
			KR	8401682	B1		15-10-1984	
			NO	812999	A , B,		04-09-1981	
			WO	8101983	A1		23-07-1981	
			US	4414249	A		08-11-1983	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.